Über

Oxyarylphtalide.

Von

Dr. Gustav Litterer.

Über
Oxyarylphtalide.

Inaugural-Dissertation,

der

mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Universität Freiburg in der Schweiz

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

Gustav Litterer

aus Warschau.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Freiburg (Schweiz)

St.-Paulus-Druckerei.

1901

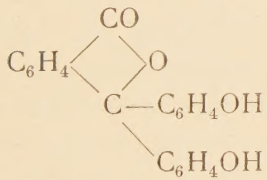
KOCHANYM RODZICOM

Digitized by the Internet Archive
in 2026

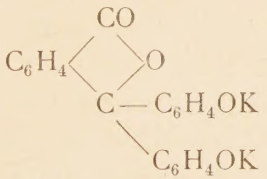
https://archive.org/details/IA41545312_0058

EINLEITUNG.

Eine Frage, die in den letzten Jahren vielfach diskutiert und experimentell bearbeitet worden ist, ist die nach der Konstitution des Phenolphtaleïns in alkalischer Lösung. Bis zum Jahre 1892 nahm man allgemein an, dass die Phenolphtaleïnalkalisalze ganz analog konstituiert wären wie das Phenolphtaleïn selbst, nämlich nach dem Schema:



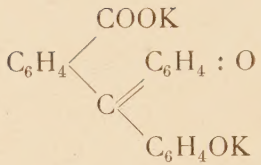
Phenolphtaleïn



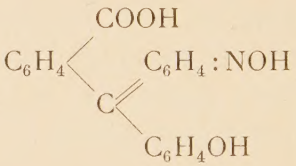
Phenolphtaleïn-Kaliumsalz.

Im genannten Jahre äusserte jedoch Bernthsen[1] die Ansicht, dass das Phenolphtaleïn beim Lösen in Alkalien eine Umlagerung erfahre, welche zu einem chinoïden Alkalisalz der Formel

[1] Chemiker-Zeitung. **16,** 1957 (1892).



führe. Die gleiche Anschauung wurde von Friedländer[1] und Dehnst[2] vertreten. Sie fand rasch und in weiten Kreisen beifällige Aufnahme, besonders deshalb, weil es Friedländer gelungen war, aus Phenolphtaleïn und Hydroxylamin in alkalischer Lösung ein Produkt herzustellen, das die Zusammensetzung eines Oxims hatte, und dem Friedländer die Konstitutionsformel



zuschrieb. Indessen wurde bald darauf von Herzig und Hans Meyer[3] nachgewiesen, dass das vermeintliche Phenolphtaleïnoxim Friedländers sich durchaus nicht wie ein Oxim verhalte, und noch mehr musste der Glaube an die chinoïde Konstitution der Phenolphtaleïnalkalien erschüttert werden durch die Beobachtung von Bistrzycki und K. Nencki[4] über die Benzoylierung des Phenolphtaleïns in alkali-

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **26,** 172 (1892).
[2] Chemiker-Zeitung, **17,** 654 (1893).
[3] Ber. d. D. chem. Ges. **28,** 3258 (1895).
[4] Ber. d. D. chem. Ges. **29,** 131 (1895).

scher Lösung (Verfahren von Lossen [1] und Baumann), wobei ein alkaliunlösliches Dibenzoylprodukt erhalten wurde.

Hätte das Phenolphtaleïnalkali die von Bernthsen angegebene Konstitution gehabt, so wäre ein alkalilösliches Monobenzoylprodukt zu erwarten gewesen. In Übereinstimmung mit diesem Befunde steht die von Haller und Guyot [2] schon vorher konstatierte Thatsache, dass das Phenolphtaleïn in alkalischer Lösung einen unlöslichen Dibenzyläther liefert.

Wie man sieht, sprechen die genannten Arbeiten zu Gunsten der alten Baeyer'schen Phenolphtaleïnformel, ohne jedoch das etwas auffallende Verhalten des Phenolphtaleïns gegen Alkali und besonders die intensive rote Färbung der alkalischen Lösung zu erklären.

Die nahe liegende Frage, wie sich denn ein Monooxyphenylphtalid gegen Alkali verhalten würde, wurde um die gleiche Zeit von A. Bistrzycki und G. J. Oehlert [3] beantwortet.

Da die Arbeit der letzt Genannten der Ausgangspunkt für die vorliegende Untersuchung geworden ist, so sei es gestattet, ihre Resultate hier etwas eingehender wiederzugeben.

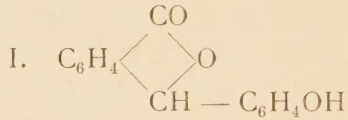
Bistrzycki und Oehlert stellten fest, dass die Phtalaldehydsäure sich mit Phenolen in verschiedener Weise kondensieren kann, je nach der Konzentra-

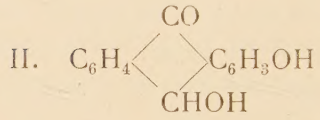
[1] Ann. d. Chem. **265,** 148 (Anmerkung).
[2] Ber. d. D. chem. Ges. **26,** Ref., 232 (1893).
[3] Ber. d. D. chem. Ges. **27,** 2632 (1894).

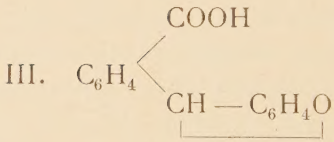
tion der als wasserabspaltendes Mittel angewandten Schwefelsäure. Die mit konzentrierter Schwefelsäure entstehenden Produkte kommen hier nicht in Frage, um so mehr diejenigen, welche mit Hilfe einer 73 %igen Schwefelsäure erhalten wurden. Die letzteren Verbindungen entstehen aus einem Molekül Phtalaldehydsäure und einem Molekül Phenol unter Abspaltung der Elemente eines Moleküls Wasser:

$$C_8H_6O_3 + C_6H_6O = C_{14}H_{10}O_3 + H_2O\,.$$

Für das Reaktionsprodukt lagen von vornherein drei Formeln im Bereiche der Wahrscheinlichkeit:



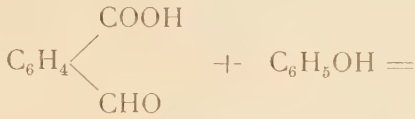


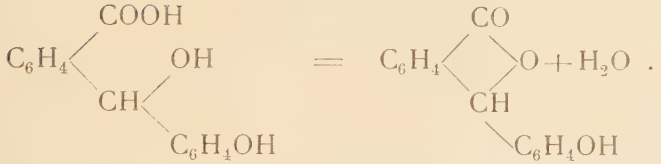


Die Acetylierung der Substanz, welche ein in Sodalösung unlösliches Monoacetylderivat, $C_{16}H_{12}O_4$, lieferte, schloss die Formeln II und III aus.

Der Formel I gemäss ist die in Rede stehende Verbindung als ein Oxyphenylphtalid aufzufassen,

dessen Bildung aus der Phtalaldehydsäure im Sinne der folgenden Gleichung erklärt werden kann:





Die Annahme eines intermediären Additionsproduktes ist nicht unbedingt notwendig. Die Phtalaldehydsäure kann nämlich, wie Allendorff[1] gezeigt hat, auch nach einer desmotropen Form reagieren:

aus welcher Oxyphenylphtalid direkt entstanden gedacht werden kann.

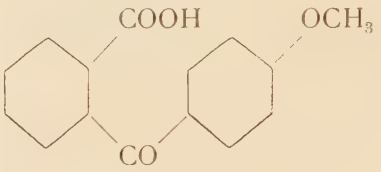
Jedoch ist die Annahme einer intermediären Addition wahrscheinlicher mit Rücksicht auf die jüngst erschienene Arbeit von Michaël[2].

Es war a priori wahrscheinlich, dass der Phtalaldehydsäurerest gegenüber dem Phenolhydroxyl in die Para-Stellung treten würde. Dass dies thatsächlich der

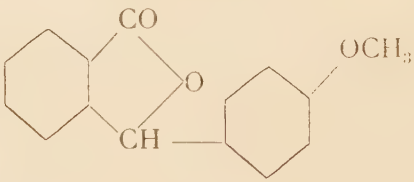
[1] Ber. d. D. chem. Ges. **24,** 235 (1891).
[2] Journ. f. prakt. Chem. N. F. **57,** 334 (1898).

Fall ist, wurde einige Jahre später von Bistrzycki und Yssel de Schepper [1] unter Bezugnahme auf eine Arbeit von Nourrisson [2] nachgewiesen.

Letzterer hatte durch Kondensation von Phtalsäureanhydrid mit Anisol die Anisolphtaloylsäure erhalten, deren Konstitutionsformel



sich daraus ergab, dass die Säure in der Kalischmelze p-Oxybenzoesäure und Benzoesäure lieferte. Durch Reduktion der Anisolphtaloylsäure erhielt Nourrisson ein p-Methoxyphenylphtalid, dem somit die Formel

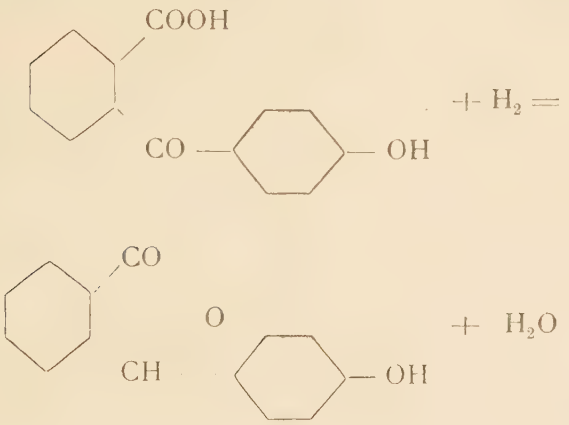


zugeschrieben werden musste.

Mit diesem Körper identisch erwies sich der Methyläther des Oxyphenylphtalids von Bistrzycki und Oehlert, womit auch die Konstitution der letzteren Verbindung als Para-Derivat sichergestellt war.

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **31,** 2790 (1898).
[2] Ber. d. D. chem. Ges. **19,** 2103 (1886).

Zu dem gleichen Schlusse führt die ganz vor kurzem von Hans Meyer [1] ausgeführte Synthese des p-Oxyphenylphtalids durch Reduktion von p'-Oxy-o-benzoylbenzoësäure,



Das p-Oxyphenylphtalid ist im Gegensatz zum Phenolphtaleïn in Alkalien ohne Färbung löslich [2]. Von Sodalösung wird es auch gelöst, jedoch, wie im Laufe der vorliegenden Arbeit mehrfach festgestellt wurde, erst beim Kochen, während das Phenolphtaleïn von der Sodalösung schon in der Kälte aufgenommen wird. Da das p-Oxyphenylphtalid der Konstitution nach ein vollständiges Analogon des Phenolphtaleïns ist, hielten es Bistrzycki und Oelhert anfänglich (1894) für wahrscheinlich, dass die Alkalisalze des p-Oxyphenylphtalids auch eine chinoïde

[1] Monatsh. f. Chem. **20**, 362 (1899).

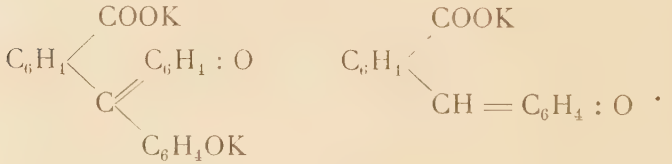
[2] Von kaltem verdünnten Ammoniakwasser wird das p-Oxyphenylphtalid nicht gelöst, wohl aber beim Kochen.

Konstitution besässen, wie damals für das Phenolphtaleïnalkali fast allgemein angenommen wurde.

Bestärkt wurden sie in dieser Vermutung dadurch, dass das p-Oxyphenylphtalid in alkalischer Lösung mit Hydroxylamin reagierte, wenn auch der entstehende Körper nicht in reiner Form erhalten werden konnte.

Es stand dieser Auffassung allerdings das Bedenken entgegen, dass die alkalischen Oxyphenylphtalidlösungen farblos, dagegen die Lösungen der Phtaleïnalkalisalze gefärbt sind.

Diese Färbungen waren es ja gerade, die Bernthsen zur Annahme der chinoïden Formel für das Phtaleïnalkali geführt hatten. Allein dieser Unterschied konnte möglicherweise dadurch bedingt sein, dass der Farbencharakter der Phenolphtaleïnlösungen erst durch die noch vorhandene auxochrome Hydroxylgruppe entwickelt worden war, die im Oxyphenylphtalidalkalisalz fehlt:



Es sind ja auch noch andere Chromogene (z. B. Benzophenon) bekannt, deren Carbonsäuren ungefärbte Lösungen geben, und die erst nach dem Eintritt eines Phenolhydroxyls farbige Salze liefern.

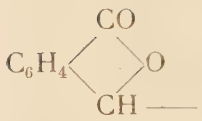
Dass diese Vermutung von Bistrzycki und Oehlert nicht zutreffend war, folgte schon aus

der oben erwähnten alkalischen Benzoylierung des Phenolphtaleïns (durch Bistrzycki und Nencki), welche die chinoïde Formel der Penolphtaleïnsalze, und damit natürlich auch der p-Oxyphenylalkalien sehr unwahrscheinlich machte.

Überdies hoben Bistrzycki und Yssel de Schepper (1898) ausdrücklich hervor, dass « das p-Oxyphenylphtalid beim Alkylieren in alkoholisch-alkalischer Lösung in der Lactonform reagiert ».

Das p-Oxyphenylphtalid besitzt, da es erst von kochender Sodalösung aufgenommen wird, augenscheinlich einen viel weniger sauren Charakter als das Phenolphtaleïn, das bekanntlich schon in der Kälte in verdünnter Natriumcarbonat — nicht aber in Natriumbicarbonat-Lösung — löslich ist. Andererseits ist es bemerkenswert, dass das Phenolphtaleïn aus seiner alkalischen Lösung beim Einleiten von Kohlendioxyd ausfällt [1], während eine alkalische Lösung von p-Oxyphenylphtalid unter den gleichen Umständen klar bleibt. Aus letzterer Beobachtung, die erst im Laufe der vorliegenden Arbeit gemacht wurde, ergiebt sich, dass das p-Oxyphenylphtalid stärker sauer ist, als ein gewöhnliches, einwertiges Phenol, das mit Sodalösung selbst bei kurzem Kochen keine Phenolate bildet und sich beim Sättigen seiner alkalischen Lösung mit Kohlendioxyd wieder ausscheidet. Man wird dadurch zu der Annahme gedrängt, dass der Rest,

[1] Vergl. Baumann, Ber. d. D. chem. Ges. **10**, 686 (1877).



welcher im p-Oxyphenylphtalid an den Plenolrest in Para-Stellung zum Hydroxyl gebunden ist, das letztere acidifiziert.

Es erschien nun nicht uninteressant zu prüfen, ob diese Acidifizierung bestehen bleibt, wenn in den oben genannten Rest basische Gruppen eingeführt werden z. B. ein Rest von Ammoniak, Methylamin, Hydrazin u. s. w. Analoge Versuche sind für das Phenolphtaleïn von verschiedenen Forschern bereits angestellt worden (vergleiche den experimentellen Teil).

Im weiteren war es angezeigt zu versuchen, ob die Reaktionen zwischen Phtalaldehydsäure und Phenolen, die bisher vermittelst 73 % iger Schwefelsäure nur mit zwei einwertigen Phenolen gelungen war, sich mit Hilfe eines anderen Kondensationsmittels verallgemeinern liesse. Für diesen Zweck kam insbesondere Zinntetrachlorid in Frage, einmal weil es zu ähnlichen Versuchen in der Phtaleïngruppe bereits gedient hatte [1], ferner weil es neuerdings von Bistrzycki und Nowakowski [2], sowie von Geipert [3] für die Kondensationen von Benzilsäure mit Phenolen mit bestem Erfolge verwendet worden war.

[1] Ann. der Chem. **202,** 68 (1880).

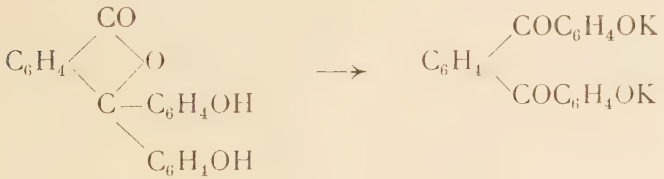
[2] Chem.-Ztg. **23,** 224 (1899). Vergl. L. Nowakowski, Inaug.-Diss. Freiburg (Schweiz) 1899.

[3] Inaug.-Dissertation, Freiburg (Schweiz) 1900.

Homologe Oxyphenylphtalide zu erhalten, war ganz erwünscht, weil sie das Ausgangsmaterial liefern konnten für Synthesen in der Anthracenreihe, analog der von Bistrzycki und Yssel de Schepper publizierten Überführung des p-Oxyphenylphtalids in 2-Oxy-9-anthranol u. s. w.

Diese Erwägungen bestimmten Herrn Professor Dr. A. Bistrzycki, mir die im folgenden beschriebene Experimentaluntersuchung zu übertragen.

Kurz nach Beginn der letzteren erschien eine hoch interessante Arbeit von Hans Meyer[1], in welcher der Autor nachzuweisen sucht, dass die Färbung der alkalischen Phenolphtaleïnlösungen durch eine tiefgreifende Umlagerung des Phenolphtaleïns bedingt werde, indem dasselbe in das Alkalisalz eines Orthodiketons



übergehe.

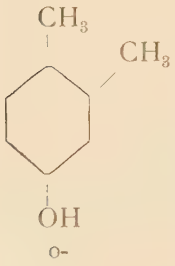
Auf eine Diskussion dieser Anschauung hier näher einzugehen, erübrigt sich, da dieselbe mit der vorliegenden Arbeit nicht in unmittelbarem Zusammenhange steht. Für das p-Oxyphenylphtalid kommt eine analoge Umlagerung nicht in Frage.

[1] Monatsh. f. Chem. **20,** 337 (1899).

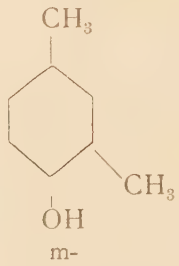
EXPERIMENTELLER TEIL.

Ausgangsmaterialien.

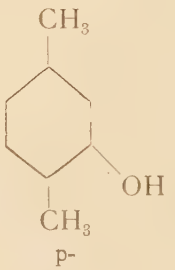
Die Phtalaldehydsäure wurde teils nach dem Verfahren von Graebe und Trümpy[1] durch Oxydation von Naphtalin dargestellt, teils käuflich von der chemischen Fabrik B. Siegfried in Zofingen (Schweiz) erworben. Die drei Xylenole, das Thymol und das Carvacrol entstammten der chemischen Fabrik von C. A. F. Kahlbaum in Berlin. Nach gefälliger Mitteilung dieser Firma besitzen die von ihr als o-, m- und p- bezeichneten Xylenole die Konstitutionsformeln:



o-



m-



p-

Xylenol.

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **31**, 375 (1898).

Das p-Oxyphenylphtalid wurde nach der Methode von Bistrzycki und Oehlert[1] aus Phtalaldehydsäure und Phenol dargestellt und zunächst mit dem von ihnen angegebenen Schmelzpunkt 148-151° erhalten. Nach mehrfach wiederholtem, sehr vorsichtigem Umkrystallisieren aus Alkohol, dem ganz allmählich etwas Wasser hinzugesetzt wurde, stieg der Schmelzpunkt der Substanz schliesslich auf 154°[2].

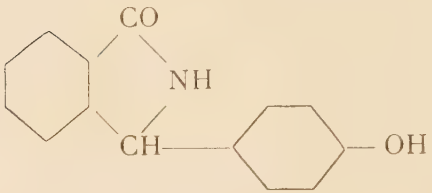
Hans Meyer giebt für sein auf einem anderen Wege (siehe S. 13) erhaltenes und aus Alkohol-Toluol umkrystallisiertes p-Oxyphenylphtalid den Schmelzpunkt zu 157-160° an, den zu erreichen uns nicht gelang.

Es wurde auch versucht, die Kondensation von Phtalaldehydsäure mit Phenol vermittelst Zinntetrachlorid (an Stelle von 73 %iger Schwefelsäure) zu bewirken, da sich dasselbe bei höheren Phenolen — wie unten genau beschrieben wird — gut bewährte. Es zeigte sich jedoch, dass bei dem einfachsten Phenol das Zinntetrachlorid kleinere Ausbeuten ergab, als die 73 %ige Schwefelsäure.

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **27**, 2632 (1894).

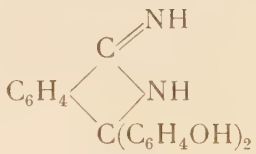
[2] Kurz vorher erweicht die Substanz etwas. — Diese Krystallisationen wurden von Herrn Prof. Bistrzycki ausgeführt.

exo-(p-Oxyphenyl-)phtalidimid,



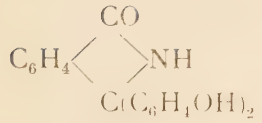
Die Darstellung des p-Oxyphenylphtalidimids war in zweifacher Hinsicht erwünscht. Einmal, um es in seinem Verhalten gegen Sodalösung mit dem p-Oxyphenylphtalid zu vergleichen (siehe Seite 13 u. 15), sodann um es zu dem Einwirkungsprodukt von Ammoniak auf Phenolphtaleïn in Parallele zu stellen.

Burkhardt[1] hatte angegeben, dass beim Erhitzen von Phenolphtaleïn mit wässrigem Ammoniak auf 160-170° ein Diiminophenolphtaleïn,



entstehe, das später Long[2] auch bei gewöhnlicher Temperatur erhalten haben will, während Errera und Gasparini[3] und neuerdings Hans Meyer[4] bei dieser Reaktion nur Iminophenolphtaleïn,

[1] Liebig's Annalen **202,** 112 (1880).
[2] Ber. d. D. chem. Ges. **22,** Ref., 510 (1889).
[3] Ber. d. D. chem. Ges. **27,** Ref., 268 (1894).
[4] Monatshefte für Chem. **20,** 358 (1899).



erhielten. Letzteres löst sich in Sodalösung und zwar farblos auf.

Beim Einleiten von trockenem Ammoniak in geschmolzenes p-Oxyphenhlphtalid entstand das gewünschte Imid nicht. Dagegen führte die folgende Methode zum Ziel:

1 g p-Oxyphenylphtalid wurde mit 5 ccm alkoholischem Ammoniak in einem Einschmelzrohre 2 Stunden lang auf 120° erhitzt. Nach dem Erkalten hatten sich 0,5 g des Imids in Form von mikroskopischen Nädelchen ausgeschieden, die abfiltriert und aus Alkohol, in dem sie ziemlich schwer löslich sind, umkrystallisiert wurden. Sie schmelzen (nach vorheriger Rosafärbung) unter Zersetzung bei 277°, sind in Eisessig leicht löslich, aber fast unlöslich in Äther, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Aceton, Chloroform und Ligroin. Zur Analyse wurde die Substanz bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet:

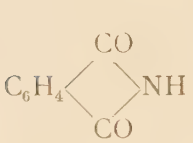
I. 0,1617 g Substanz gaben
0,4434 g Kohlendioxyd und
0,0750 g Wasser.

II. 0,1627 g Substanz gaben
0,4447 g Kohlendioxyd und
0,0783 g Wasser.

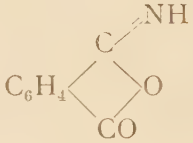
III. 0,1885 g Substanz gaben
10,6 ccm feuchten Stickstoff bei
20,5° und 719 mm Druck [1].

	Gefunden :			Berechnet für
	I.	II.	III.	$C_{14}H_{11}O_2N$:
C	74,78 %	74,56 %	—	74,66 %
H	5,15 %	5,33 %	—	4,88 %
N	—	—	6,13 %	6,22 %.

Ähnlich wie beim Phtalimid,



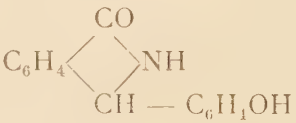
oder



,

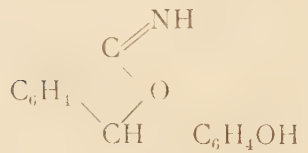
kommen auch für das Oxyphenyl-phtalidimid zwei Formeln in Frage:

I.



und

II.



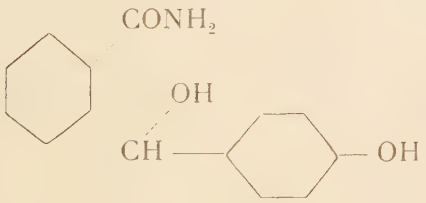
,

[1] Der Stickstoff wurde stets im Schiff'schen Apparat (Ber. d. D. chem. Ges. **13,** 885 [1880]) aufgefangen und sein Volumen direkt über der Kalilauge abgelesen. Die Tension der letzteren

zwischen denen eine sichere Entscheidung vorderhand nicht möglich ist.

Das Imid besitzt schwach saure Eigenschaften, denn es löst sich bei einigem Kochen in verdünnter Sodalösung, fällt aber beim Erkalten unverändert aus. In kalter, verdünnter Natronlauge ist es ohne weiteres löslich, wird aber durch Einleiten von Kohlendioxyd aus dieser Lösung unverändert wieder ausgefällt. Von Ammoniakwasser wird es selbst beim Erwärmen nicht aufgenommen. Es unterscheidet sich hierin von dem p-Oxyphenylphtalid, das weder in dem einen Fall (aus der erkalteten Sodalösung), noch im anderen (durch Kohlendioxyd) wieder abgeschieden wird. Das Imid ist also weniger sauer, als das p-Oxyphenylphtalid. Wiederholte Versuche, ein Alkalisalz des Imids im festen Zustande zu erhalten, blieben ohne Erfolg

exo-(p-Oxyphenyl-)o-oxymethylbenzamid (o-Car-boxamid-p′-oxybenzhydrol oder p-α-Dioxybenzyl-o-benzamid),



Wahrscheinlich ist das eben beschriebene Imid nicht das primäre Einwirkungsprodukt des Am-

wurde den Tabellen von Wolff und Baumann (Berlin, Springer, 1886) entnommen.

moniaks auf das Lacton. Fittig und seine Schüler [1] haben nämlich gezeigt, dass Ammoniak mit vielen Lactonen zuerst additionelle Verbindungen bildet, die als Amide der zugehörigen Oxysäuren zu betrachten sind [2]. Oft sind diese Amide so unbeständig, dass man sie nicht isolieren kann, sondern an ihrer Stelle die durch Anhydrisierung gebildeten entsprechenden Imide erhält [3].

Um zu erfahren, ob eine sehr gemilderte Einwirkung von Ammoniak auf das Oxyphenylphtalid vielleicht auch zu einem Additionsprodukt führen würde, wurde 1 g p-Oxyphenylphtalid in 8 ccm concentriertem Ammoniakwasser gelöst und mehrere Tage stehen gelassen. Die zuerst klare Flüssigkeit nahm all mählich eine dunkelbraune Farbe an, und bei öfterem Umschütteln schied sich ein Reaktionsprodukt in mikroskopischen Nadeln aus.

Aus warmem Alkohol unter Zusatz von Wasser vorsichtig und schnell umkrystallisiert, zeigten dieselben den Schmelzpunkt 271°.

Die bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknete Substanz lieferte bei der Analyse folgende Zahlen:

I. 0,1564 g Substanz gaben
0,3946 g Kohlendioxyd und
0,0752 g Wasser.

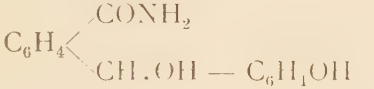
II. 0,1505 g Substanz gaben
8,6 ccm feuchten Stickstoff bei
18,5° und 713 mm Druck.

[1] Liebig's Annalen **256,** 147 (1890).
[2] G. Cramer, Ber. d. D. chem. Ges. **31,** 2814 (1898).
[3] Hans Meyer, Monatshefte f. Chem. **20,** 717 (1899).

	Gefunden :		Berechnet für
	I.	II.	$C_{14}H_{13}O_3N$:
C	68,81 %	—	69,13 %
H	5,34 %	—	5,35 %
N	—	6,01 %	5,76 %.

Aus den Analysenzahlen ersieht man, dass hier das gewünschte Additionsprodukt vorliegt.

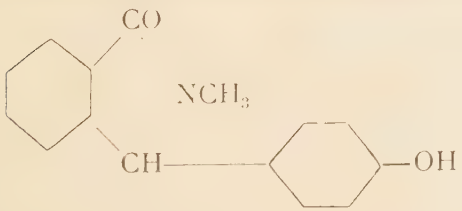
Offenbar hat sich das Ammoniak unter Sprengung des Lactonringes angelagert, indem ein Oxysäureamid der Formel



entstanden ist.

Leider ist es nur einmal gelungen, dieses Additionsprodukt zu fassen. Spätere, oft wiederholte und mehrfach variierte Versuche führten immer sogleich zu dem vorher beschriebenen Imid, wie die Analysen der Produkte ergaben. Aus diesem Grunde konnte kein Material mehr beschafft werden, um das Amid genauer zu charakterisieren.

exo(p-Oxyphenyl-)phtalidmethylimid,



Um zu erfahren, ob die Löslichkeit des oben

beschriebenen Imids in kochender Sodalösung durch das Phenolhydroxyl oder etwa durch die Imidgruppe bedingt würde, wurde das entsprechende Methylaminderivat dargestellt. Dieses Methylimid blieb in Sodalösung löslich, womit bewiesen ist, dass diese Löslichkeit auf der Anwesenheit des Phenolhydroxyls beruht, da eine etwaige Aufspaltung des bekanntlich recht beständigen Phtalimidinringes durch Sodalösung nicht in Frage kommt. Die Darstellung des p-Oxyphenylphtalidmethylimids geschah folgendermassen :

1 g p-Oxyphenylphtalid wurde mit absolutem Alkohol und 0,3 g einer 33 % igen wässrigen Methylaminlösung im Einschmelzrohre 3 Stunden auf 130° erhitzt. Das nach dem Erkalten in feinen Nadeln ausgeschiedene Rohprodukt wurde aus Alkohol umkrystallisiert. Die Ausbeute an reiner Substanz betrug 0,8 g.

Die bei 100° getrocknete Verbindung schmolz bei 236° und führte bei der Analyse zu folgenden Zahlen :

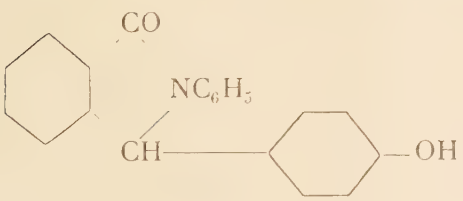
I. 0,1864 g Substanz gaben
0,5134 g Kohlendioxyd und
0,0945 g Wasser.

II. 0,1924 g Substanz gaben
10,8 ccm feuchten Stickstoff bei
20,5° und 712 mm Druck.

	Gefunden :		Berechnet für
	I.	II.	$C_{14}H_{13}O_2N$:
C	75,11 %	—	75,31 %
H	5,63 %	—	5,43 %
N	—	6,02 %	5,89 %

Das Methylimid ist in stark verdünnter Sodalösung bei kurzem Kochen löslich ; von verdünnter Natronlauge wird es schon in der Kälte aufgenommen. In den üblichen organischen Solventien, mit Ausnahme von Ligroin, löst es sich in der Wärme.

exo-(p-Oxyphenyl-)phtalidanil,



1 g p-Oxyphenylphtalid wurde mit 0,4 g reinem Anilin im Schwefelsäurebade so lange erhitzt, bis die Entwickelung von Wasserdampfblasen aufhörte. Die Reaktion beginnt schon bei 140° ; zur Beendigung derselben wurde jedoch die Temperatur bis auf 180° gesteigert. Die beim Abkühlen erstarrte Masse wurde zur Entfernung des unveränderten Anilins mit stark verdünnter Salzsäure fein zerrieben und zweimal aus Alkohol umkrystallisiert.

So wurden kleine Nadeln erhalten, die bei 265° schmolzen und in Alkohol, Eisessig und Aceton in der Hitze löslich waren. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug 0,7 g.

Die bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknete Substanz wurde analysiert.

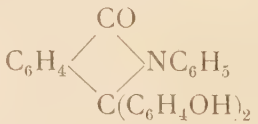
I. 0,1710 g Substanz gaben
0,5010 g Kohlendioxyd und
0,0806 g Wasser.

II. 0,1800 g Substanz gaben
0,5260 g Kohlendioxyd und
0,0859 g Wasser.

III. 0,1888 g Substanz gaben
8,6 ccm feuchten Stickstoff bei
17,5° und 705,5 mm Druck.

	Gefunden:			Berechnet für
	I.	II.	III.	$C_{20}H_{15}O_2N$:
C	79,90 %	79,69 %	—	79,73 %
H	5,23 %	5,30 %	—	4,98 %
N	—	—	4,88 %	4,65 %.

Der Analyse zufolge liegt hier das erwartete Phenylimidderivat vor, das dem von Albert[1] dargestellten Phenolphtaleïnanilid



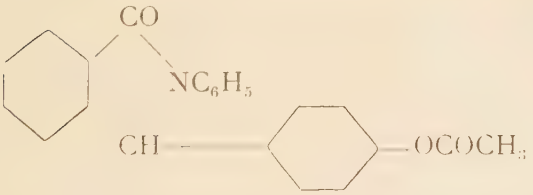
analog ist.

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **26**, 3077 (1893).

Gleich diesem und dem p-Oxyphenyl-phtalid-methylimid löst sich die Verbindung in Natronlauge farblos auf, jedoch nur beim Erwärmen und bei Anwendung einer sehr verdünnten Natronlauge im geringen Überschuss. Das entstehende Natriumsalz ist nämlich in überschüssiger Lauge in der Kälte sehr schwer löslich. In verdünnter, kochender Sodalösung löst sich das Anilid nur zum geringen Teil.

Um die Anwesenheit der Hydroxylgruppe nachzuweisen, wurde das p-Oxyphenyl-phtalidanil nach der Methode von Liebermann und Hörmann[1] acetyliert.

exo-(p-Acetoxyphenyl-)phtalidanil,



1 g p-Oxyphenyl-phtalidanil und 1 g entwässertes Natriumacetat wurden gut zusammengemischt, mit einem Überschuss von Essigsäureanhydrid übergossen und kurze Zeit zum Sieden erhitzt.

Nach dem Erkalten wurde das Gemisch mit Wasser versetzt und 12 Stunden stehen gelassen. Das in weissen Flocken ausgefallene Acetylderivat (0,8 g) wurde aus Benzol unter Zusatz von Ligroin umkrystallisiert. Die Verbindung besitzt den Schmelz-

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **11**, 1619 (1878).

punkt 181°, ist in Sodalösung unlöslich, löst sich aber in Eisessig, Alkohol und Benzol.

Die Analysen der bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Substanz führten zu folgenden Zahlen :

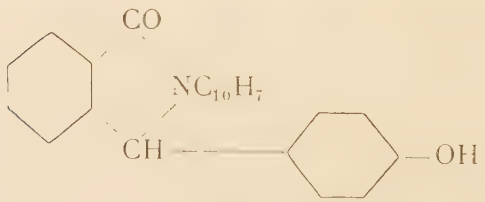
I. 0,1743 g Substanz gaben
0,4935 g Kohlendioxyd und
0,0786 g Wasser.

II. 0,1994 g Substanz gaben
7,9 ccm feuchten Stickstoff bei
20,5° und 711 mm Druck.

	Gefunden :		Berechnet für
	I.	II.	$C_{22}H_{17}O_3N$:
C	76,70 %	—	76,96 %
H	5,01 %	—	4,95 %
N	—	4,22 %	4,08 %.

Demnach liegt das erwartete Monoacetylprodukt vor.

exo-(p-Oxyphenyl-)phtalid-β-naphtylimid,



Da anfänglich die Reindarstellung des p-Oxyphenyl-phtalidanils einige Schwierigkeiten bereitete, wurde eine Kondensation des p-Oxyphenylphtalids

mit β-Naphtylamin ausgeführt in der Hoffnung, dass sich das zu erwartende Naphtylimid leichter reinigen lassen würde als das Anilid. Das traf indessen nicht zu, und die Ausbeute gestaltete sich unbefriedigend.

2 g p-Oxyphenylphtalid und 1 g β-Naphtylamin wurden fein zerrieben und in einem Reagensglase längere Zeit auf 188° erhitzt. Dann wurde das Reaktionsprodukt zerstossen und aus Alkohol umkrystallisiert.

Die erhaltenen, mikroskopischen Prismen schmelzen bei 286°, lösen sich beim Erwärmen in Alkohol, Eisessig, Benzol, dagegen nur sehr schwer in Chloroform und gar nicht in Ligroin. Von verdünnter, siedender Sodalösung werden sie kaum und selbst von kochender, sehr verdünnter Natronlauge nur mangelhaft gelöst.

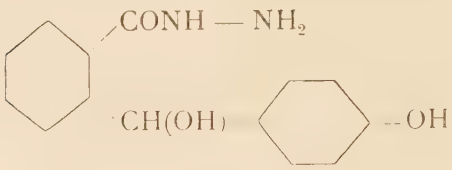
Die Analyse lieferte folgende Zahlen :

I. 0,1582 g Substanz gaben
0,4781 g Kohlendioxyd und
0,0730 g Wasser.

II. 0,1858 g Substanz gaben
6,8 ccm feuchten Stickstoff bei
20,5° und 711 mm Druck.

	Gefunden :		Berechnet für
	I.	II.	$C_{24}H_{17}O_2N$:
C	81,94 %	—	82,05 %
H	5,12 %	—	4,84 %
N	—	3,91 %	3,98 %

exo-(p-Oxyphenyl-)o-oxymethylbenzhydrazid,



Nachdem J. Wedel[1] im hiesigen Laboratorium vor kurzem gezeigt hatte, dass Lactone, z. B. das Phtalid, mit Hydrazinhydrat unter Aufspaltung des Lactonringes Additionsprodukte zu bilden vermögen, erschien es angezeigt, diese Reaktion auch beim p-Oxyphenylphtalid, diesem komplizierten Lacton, zu versuchen, und zwar um so mehr, als nach gefälliger Privatmitteilung des Hrn. Dr. Wedel entsprechende Versuche beim Phenolphtaleïn bisher zu keinem befriedigenden Resultat geführt hatten.

1 g p-Oxyphenylphtalid wurde in absolutem Alkohol gelöst und mit 1,8 g der käuflichen, 50 %igen wässrigen Lösung von Hydrazinhydrat versetzt. Schon beim gelinden Erwärmen schied sich ein Reaktionsprodukt in feinen Nadeln aus.

Die im Vakuumexsiccator bis zur Gewichtskonstanz getrocknete Substanz schmolz bei 259° nach vorherigem Erweichen und lieferte bei der Analyse folgende Zahlen :

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **33,** 766 (1900).

I. 0,1988 g Substanz gaben
0,4738 g Kohlendioxyd und
0,0988 g Wasser.

II. 0,1916 g Substanz gaben
19,6 ccm feuchten Stickstoff bei
18,5° und 718 mm Druck.

	Gefunden:		Berechnet für
	I.	II.	$C_{14}H_{14}O_3N_2$:
C	64,99 %	—	65,11 %
H	5,52 %	—	5,42 %
N	—	11,12 %	10,82 %.

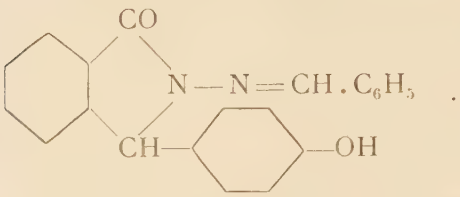
Wie die Analyse ergiebt, liegt das erwartete Additionsprodukt vor.

In Benzol, Ligroin, Chloroform ist es unlöslich, in Alkohol löslich. In verdünnter Salzsäure, wie auch in verdünnter Natronlauge löst es sich. In verdünnter Sodalösung ist es beim Kochen ohne Verseifung löslich. Es zeigt die Bülow'sche Reaktion [1] ebensowenig, wie das analoge Produkt aus Phtalid selbst [2].

[1] Liebig's Annalen der Chemie **236,** 195. Man löst das Hydrazid in kalter destillierter Schwefelsäure und setzt zu der farblosen Lösung eine Spur fein gepulverten Kaliumbichromats hinzu; es soll eine blau-violette Färbung entstehen.

[2] Wedel, Ber. d. D. chem. Ges. **33,** 766 (1900).

Benzalverbindung des exo-(p-Oxyphenyl-)phtalidhydrazids,



Um das Hydrazid als solches zu charakterisieren, wurde die Benzalverbindung desselben nach dem Verfahren von Curtius und Struve [1] dargestellt.

0,5 g Hydrazid wurden in Wasser gelöst und mit 0,4 g Benzaldehyd versetzt. Das Gemisch wurde andauernd geschüttelt, wobei sich das Reaktionsprodukt in guter Ausbeute ausschied. Aus Alkohol umkrystallisiert, erscheint es in Nadeln und zeigt den Schmelzpunkt 274°. Es ist ausser in Alkohol noch in Aceton und Eisessig löslich, in Benzol, Chloroform, Ligroin unlöslich.

Die Substanz wurde zur Analyse bei 100° getrocknet.

I. 0,1766 g Substanz gaben
0,4970 g Kohlendioxyd und
0,0817 g Wasser.

II. 0,1741 g Substanz gaben
14,1 ccm feuchten Stickstoff bei
17° und 712 mm Druck.

[1] Journ. f. prakt. Chem., N. F., **50**, 301 (1894).

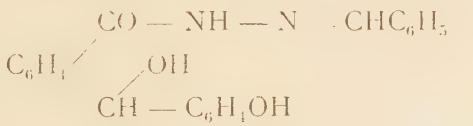
	Gefunden :		Berechnet für
	I.	II.	$C_{21}H_{16}O_2N_2$:
C	76,75 %	—	76,82 %
H	5,14 %	—	4,87 %
N	—	8,80 %	8,53 %.

Die Analysenzahlen ergeben, dass das vorliegende Produkt durch Austritt von zwei Molekülen Wasser entstanden ist. Bei der Abspaltung von nur einem Molekül Wasser wären

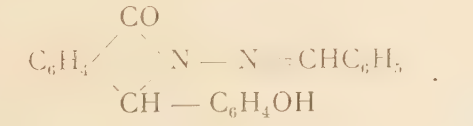
C = 72,83 %
H = 5,20 %
N 8,09 %

zu erwarten gewesen.

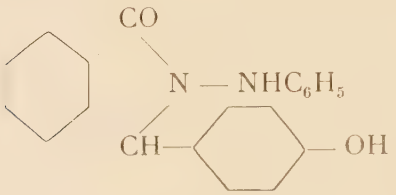
Das ist ohne Zweifel so zu erklären, dass aus der primär entstandenen Verbindung von der Formel :



noch eine Molekül Wasser ausgetreten ist, indem nun der Phtalimidinring sich bildete :



Phenylhydrazid des p-Oxyphenylphtalids,



1 g p-Oxyphenylphtalid wurde in einem Kölbchen, das mit einem langen Kühlrohr versehen war, mit 3 g Phenylhydrazin 1 Stunde lang im Sieden gehalten. Die beim Erkalten erstarrte Masse wurde mit salzsäurehaltigem Wasser zerrieben und aus Alkohol umkrystallisiert. Die so erhaltenen kleinen, flachen Prismen oder Tafeln schmolzen bei 232°, nachdem sie schon von 228° an zu erweichen begonnen hatten. Sie sind in Chloroform, Alkohol und Eisessig löslich, in Äther, Benzol, Ligroin unlöslich. Von verdünnter Natronlauge werden sie gelöst, von Sodalösung nicht.

Die bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknete Substanz lieferte bei der Analyse folgende Resultate :

I. 0,1930 g Substanz gaben
0,5359 g Kohlendioxyd und
0,0914 g Wasser.

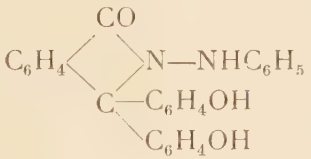
II. 0,1596 g Substanz gaben
13,2 ccm feuchten Stickstoff bei
16,5° und 718 mm Druck.

	Gefunden: I.	II.	Berechnet für $C_{20}H_{16}N_2O_2$:
C	75,72 %	—	75,94 %
H	5,26 %	—	5,06 %
N	—	9,03 %	8,86 %.

Wie die Analyse ergiebt, ist die vorliegende Verbindung nach der Gleichung:

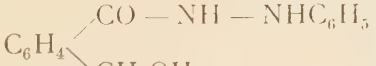
$$C_{14}H_{10}O_3 + C_6H_8N_2 = C_{20}H_{16}N_2O_2 + H_2O$$

entstanden. Ihrer Zusammensetzung und Entstehung nach ist sie als das vollkommene Analogon des kürzlich von Gattermann und Ganzert[1] beschriebenen Phenolphtaleïnphenylhydrazids,



zu betrachten.

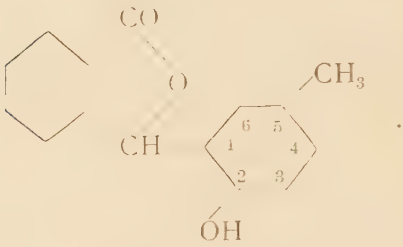
Das Phtalid selbst reagiert mit Phenylhydrazin (allerdings bei Wasserbadtemperatur oder bei 130°) anders[2] nämlich unter Bildung eines Additionsproduktes von der Formel:



[1] Ber. d. D. chem. Ges. **32,** 1133 (1899).

[2] Ber. d. D. chem. Ges. **20,** 401 (1887) und **26,** 1273 (1893); Monatsh. f. Chem. **14,** 398 (1893).

p-Kresylphtalid oder
exo-(2-Oxy-5-methyl-phenyl-)phtalid,



Die Untersuchung schlug jetzt eine andere Richtung ein.

Bistrzycki und Oehlert[1] haben ausser dem gewöhnlichen Phenol nur noch ein einwertiges Phenol, das m-Kresol, mit Phtalaldehydsäure (und mit Opiansäure) kondensiert und zwar, wie schon erwähnt, mit Hilfe von 73 %iger Schwefelsäure. Ihre Bemühungen, weitere einwertige Phenole die gleiche Reaktion eingehen zu lassen, blieben resultatlos. Es wurde nun statt der Schwefelsäure Zinntetrachlorid als Kondensationsmittel angewendet und zwar mit dem besten Erfolge. Zunächst wurde das p-Kresol in Arbeit genommen.

1 g Phtalaldehydsäure und 1 g p-Kresol werden in 10 ccm Benzol gelöst, 1 g Zinntetrachlorid hinzugefügt und das Gemisch auf dem Wasserbade 15-20 Minuten lang im Sieden erhalten. Die Mischung

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **27**, 2632 (1894).

bräunt sich dabei ein wenig. Sie wird nun erkalten gelassen, mit überschüssiger, verdünnter Sodalösung durchgeschüttelt und das Ganze auf dem Wasserbade abermals und zwar nur mässig und kurze Zeit erwärmt. Dabei scheidet sich der Kolbeninhalt in zwei Schichten, deren obere das Reaktionsprodukt, in Benzol gelöst, enthält, während in der unteren, wässrigen, trüben Schicht neben etwas unveränderter Phtalaldehydsäure (als Natriumsalz) die anorganischen Salze und ein Niederschlag von Zinnsäure sich befinden. Letztere ist aus dem Zinntetrachlorid und Soda entstanden:

$$SnCl_4 + 2\,Na_2CO_3 + H_2O = SnO_3H_2 + 4\,NaCl + 2\,CO_2.$$

Unterlässt man das zweite Erwärmen, so findet die Scheidung der beiden Schichten nur äusserst langsam statt. Das Reaktionsprodukt ist zwar an sich in stark kochender Sodalösung löslich, wird aber unter den genannten Bedingungen der Benzollösung nicht entzogen.

Die Benzolschicht wird nun mit Hilfe eines Scheidetrichters abgehoben, durch ein trocknes Filter gegossen und zur Trockne verdampft. Der hinterbleibende, anfangs ölige Rückstand wird, ohne sein Erstarren abzuwarten, in Alkohol gelöst, aus dem er bei vorsichtigem Zusatz von Wasser in farblosen, mikroskopischen Prismen vom Schmelzpunkt 166° krystallisiert. Sie sind in Ligroin so gut wie unlöslich, in Aceton und Chloroform schon in der Kälte löslich, in Alkohol, Eisessig, Äther und

Benzol beim Erwärmen. In kalter verdünnter Alkalilauge lösen sie sich sofort und werden beim Einleiten von Kohlendioxyd nicht wieder abgeschieden. Dagegen sind sie in verdünnter, kalter Sodalösung kaum löslich. Erst beim starken Kochen werden sie von letzterer aufgenommen und bleiben auch beim Erkalten gelöst. In Ammoniak ist die Substanz selbst beim Erwärmen nur mangelhaft löslich.

Die Analyse führte zu folgenden Zahlen :

0,1852 g Substanz gaben
0,5098 g Kohlendioxyd und
0,0873 g Wasser.

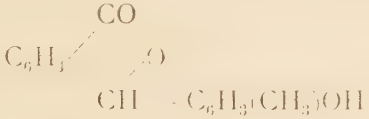
	Gefunden :	Berechnet für $C_{15}H_{12}O_3$:
C	75,07 %	75,00 %
H	5,23 %	5,00 %.

Aus den Analysenzahlen ergiebt sich, dass die Reaktion nach folgender Gleichung verlaufen ist :

$$C_6H_4\begin{matrix}CHO\\COOH\end{matrix} + C_6H_4(CH_3)OH = C_{15}H_{12}O_3 + H_2O\,.$$

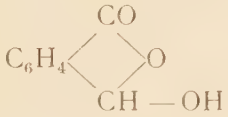
Das später beschriebene Acetylderivat der Verbindung bestätigt gleichfalls die Bruttoformel $C_{15}H_{12}O_3$ für das vorliegende Reaktionsprodukt. Da dasselbe ferner in seinem Verhalten dem Oxyphenylphtalid aus Phtaladehydsäure und Phenol in allen wesentlichen Punkten gleicht, so kann es keinem Zweifel unterliegen, dass das p-Kresolderivat dem Phenolab-

kömmling analog konstituiert ist, dass ihm also die Formel



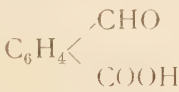
zukommt.

Die Phtalaldehydsäure hat demnach auch in diesem Falle ein Derivat ihrer tautomeren Form



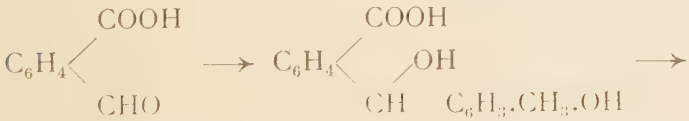
geliefert.

Damit soll keineswegs gesagt sein, dass die Säure thatsächlich erst aus der normalen Form

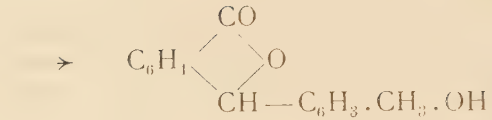


in die tautomere übergegangen sei, bevor sie auf das Kresol reagiert hat.

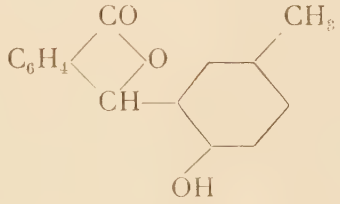
Es ist vielmehr sehr wohl möglich [1], dass sich an die unveränderte Aldehydgruppe der Phtalaldehydsäure zunächst ein Molekül p-Kresol addiert, und dass dieses Zwischenprodukt dann ein Molekül Wasser abspaltet im Sinne des Schemas



[1] Bistrzycki und Yssel de Schepper, Ber. d. D. chem. Ges. **31,** 2790 Anmerkung (1898).



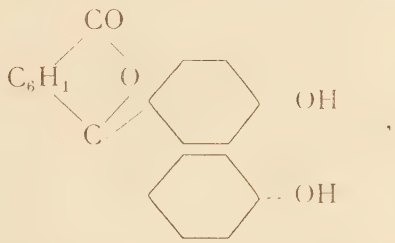
Wie in der Einleitung erörtert worden ist, haben Bistrzycki und Yssel de Schepper gezeigt, dass der Phtalaldehydsäurerest gegenüber dem Hydroxyl des gewöhnlichen Phenols in die Para-Stellung eintritt. Es verdient nun ganz besonders hervorgehoben zu werden, dass dies beim p-Kresol nicht möglich ist, da eben die Para-Stellung zum Hydroxyl durch das Methyl besetzt ist. Es ist vielmehr anzunehmen, dass in diesem Falle der Phtalaldehydsäurerest sich in eine Ortho-Stellung zum Hydroxyl begiebt, entsprechend der Formel



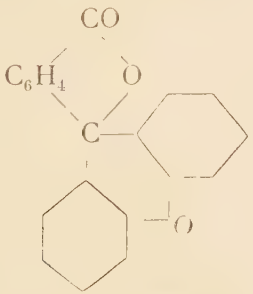
Der Eingriff in eine Meta-Stellung ist äusserst unwahrscheinlich, weil ohne Analogie, während viele Fälle bekannt sind, in denen ein Substituent, der für gewöhnlich die Para-Stellung zu einem Hydroxyl aufsucht, in die Ortho-Stellung tritt, wenn die Para-Position besetzt ist.

Man denke nur z. B. an die allbekannte Einwirkung von Diazosalzen auf Phenole (oder Naphtole). Aber noch viel näher liegend als Vergleichsreaktion und für den vorliegenden Fall

wichtiger ist die Kondensation von Phtalsäureanhydrid mit Phenol. Dabei entsteht als Hauptprodukt Phenolphtaleïn,



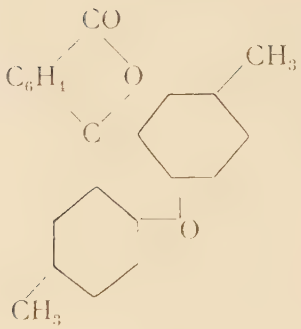
indem der Phtalsäurerest die Para-Stellung zu den Phenolhydroxylen einnimmt. Als Nebenprodukt aber entsteht das sogenannte Phenolphtaleïnanhydrid (Fluoran), dem nach den Forschungen von R. Meyer und seinen Schülern [1] die Formel



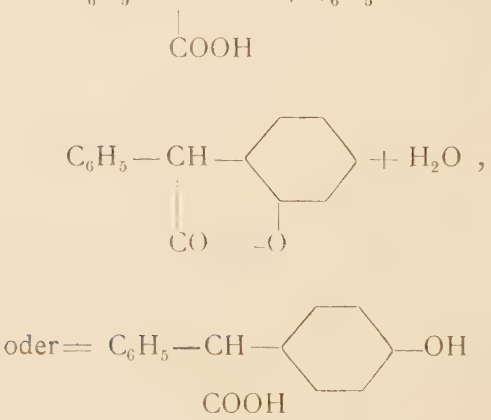
zukommt, indem also der Phtalsäurerest die Ortho-Stellung zu dem Phenolsauerstoff aufgesucht hat. Das letztere ist ohne Zweifel auch der Fall bei dem Produkt [2] aus Phtalsäureanhydrid und p-Kresol

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **21,** 3376 (1888); **24,** 1412 (1891); ebenda **25,** 1385, 2118, 3586 (1892) und **28,** 428 (1895).

[2] Baeyer und Drewsen, Ann. d. Chem. **212,** 340 (1882).

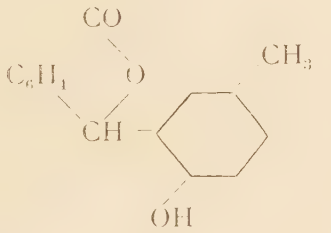


Endlich sei daran erinnert, dass auch bei der Kondensation von Mandelsäure mit Phenolen nach Bistrzycki und Flatau [1] der Säurerest sowohl in die Ortho-, wie in die Para-Stellung zum Phenolhydroxyl eingreift, wobei im ersteren Falle gleichzeitig wieder eine Anhydrisierung stattfindet:



[1] Ber. d. D. chem. Ges. **28,** 989 (1895) und **30,** 124 (1897).

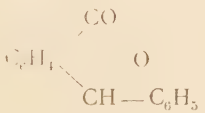
Nach alledem dürfte die angenommene Konstitution des Produktes aus Phtalaldehydsäure und p-Kresol als genügend begründet anzusehen sein. Immerhin schien es nicht überflüssig, sie noch experimentell zu bestätigen. Zu diesem Zwecke wurde das Produkt, das wir nun kurz als p-Kresylphtalid [1] bezeichnen wollen, der Kalischmelze unterworfen in der Hoffnung, dass es dabei ähnlich der Anisolphtaloylsäure von Nourrisson (siehe Seite 12) zu Benzoësäure und m-Methylsalicylsäure oxydiert werden würde:



Allein die Versuche verliefen leider negativ.

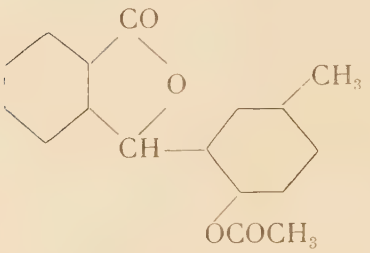
Um zu zeigen, dass das p-Kresylphtalid noch eine unveränderte Hydroxylgruppe besitzt, wurde es acetyliert.

[1] Diese Benennung ist nicht eindeutig. Bezeichnet man die Verbindung



gemäss dem allgemeinen Vorschlag von Baeyer (Ber. d. D. chem. Ges. **17,** 960 (1884) als exo-Phenylphtalid, so ist das p-Kresylphtalid korrekt exo-(2-Oxy-5-methyl-phenyl)phtalid zu nennen.

Acet-p-kresylphtalid,



1 g p-Kresylphtalid wurde mit 1 g fein zerriebenem, entwässerten Natriumacetat und mit einem Überschuss von Essigsäureanhydrid kurze Zeit gekocht. Dann wurde das Reaktionsgemisch erkalten gelassen, Wasser hinzugegeben und das Ganze 12 Stunden stehen gelassen. Das ausgeschiedene Acetylprodukt wurde aus Eisessig unter Wasserzusatz umkrystallisiert. Es bildet feine, glänzende, mikroskopische Prismen die bei 121° schmelzen, nachdem sie vorher ein wenig erweicht sind.

Die im Vakuumexsiccator bis zur Gewichtskonstanz getrocknete Verbindung lieferte bei der Analyse folgende Zahlen:

0,1758 g Substanz gaben
0,4665 g Kohlendioxyd und
0,0816 g Wasser.

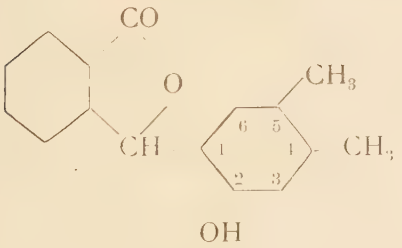
	Gefunden:	Berechnet für $C_{17}H_{14}O_4$:
C	72,38 %	72,32 %
H	5,15 %	4,96 %.

Der Körper ist, wie zu erwarten war, in kalter, verdünnter Natronlauge unlöslich.

Die Kondensation von Phtalaldehydsäure mit o-Kresol wird zur Zeit im hiesigen Laboratorium von Herrn Winkler untersucht; die mit m-Kresol ist schon von Bistrzycki und Oehlert[1] beschrieben worden.

Die drei käuflichen Xylenole (vergleiche S. 18), boten ein sehr erwünschtes Ausgangsmaterial, um zu prüfen, ob auch in weiteren Fällen die Kondensationen von Phtalaldehydsäure mit solchen Phenolen erfolgen würde, deren Parastelle zum Hydroxyl besetzt ist. Letzteres trifft für das o- und das m-Isomere zu, während beim p-Xylenol jene Stelle frei ist.

o-Xylenylphtalid oder
exo-(2′-Oxy-4,5-dimethyl-phenyl-)phtalid,



Die Kondensation des o-Xylenols mit der Phtalaldehydsäure wurde genau nach derselben Vorschrift, wie beim p-Kresylphtalid ausgeführt.

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **27**, 2632 (1894).

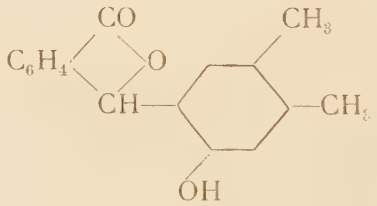
Die Ausbeute an Rohprodukt betrug 1 g aus 1 g o-Xylenol, 1 g Phtalaldehydsäure und 1 g Zinntetrachlorid. Aus Alkohol umkrystallisiert, erscheint es in mikroskopischen, flachen Nadeln, deren Enden meist eigentümlich gefranst erscheinen. Sie schmelzen bei 212,5°. Die Verbindung ist löslich in verdünnter Sodalösung beim Kochen, in verdünnter Natronlauge schon in der Kälte. Sie löst sich ausserdem in der Wärme in Chloroform, Eisessig, Äther, Alkohol und Benzol. In Ligroin und Schwefelkohlenstoff ist sie unlöslich. Die bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknete Substanz wurde analysiert:

0,1951 g Substanz gaben
0,5408 g Kohlendioxyd und
0,1030 g Wasser.

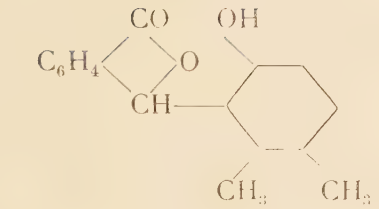
Gefunden:		Berechnet für $C_{16}H_{14}O_3$:
C	75,59 %	75,59 %
H	5,85 %	5,51 %

Nach seiner Zusammensetzung und seinem Verhalten ist der Körper das dem p-Kresylphtalid analoge o-Xylenylphtalid. Es kommen dafür zwei Formeln in Frage:

I.

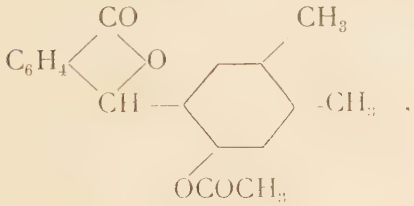


und

II. 

Die zweite Formel ist indessen bei weitem weniger wahrscheinlich als die erste, weil bekanntlich die Tendenz zur Bildung von benachbarten Tetrasubstitutionsprodukten, wie die Formel II eines vorstellen würde, sehr gering ist. Das zugehörige

Acetylderivat,

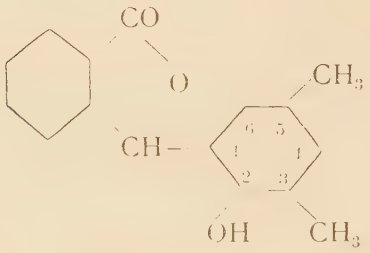


schmilzt bei 139°-140° und krystallisiert in mikroskopischen Nadeln.

0,1870 g Substanz gaben
0,4990 g Kohlendioxyd und
0,0960 g Wasser.

Gefunden :	Berechnet für $C_{18}H_{16}O_4$:
C 72,87 %	72,97 %
H 5,71 %	5,40 %.

m-Xylenyl-phtalid oder
exo-(2-Oxy-3,5-dimethyl-phenyl-)phtalid,



1 g m-Xylenol wurde mit 1 g Phtalaldehydsäure unter denselben Bedingungen, wie sie beim p-Kresol angegeben worden sind, kondensiert. Der grösste Teil des Reaktionsproduktes krystallisierte schon beim Erkalten der Benzollösung aus. Die Ausbeute betrug beinahe 1 g.

Aus Alkohol unter Zusatz von Wasser umkrystallisiert, schmolz das Reaktionsprodukt bei 154°. Es krystallisiert in konzentrisch gruppierten, seidenglänzenden, farblosen, feinen Nadeln, die in kaltem absoluten Alkohol sowie in siedendem Benzol oder kochendem Eisessig leicht löslich, in Wasser fast unlöslich sind.

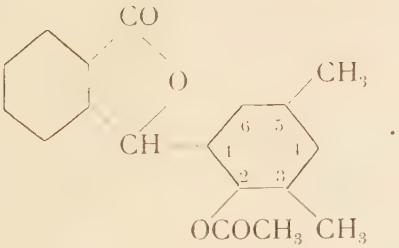
Zur Analyse wurde die Substanz bei 70° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet:

0,1790 g Substanz gaben
0,4966 g Kohlendioxyd und
0,0920 g Wasser.

Gefunden :	Berechnet für $C_{16}H_{14}O_3$:
C 75,66 %	75,59 %
H 5,71 %	5,51 % .

Nach seiner Zusammensetzung, seiner Entstehungsweise und seinem Verhalten ist das Kondensationsprodukt das erwartete m-Xylenylphtalid. Gegen Natronlauge, Ammoniak und verdünnte Sodalösung verhält es sich ganz wie das p-Kresolderivat. Bemerkenswert ist, dass sich das m-Xylenylphtalid verhältnismässig glatt bildet, trotzdem es zur Klasse der 1-2-3-Substitutionsprodukte gehört, die oft [1] nur schwer oder gar nicht entstehen, wo sie sich bilden könnten.

Acet-m-xylenylphtalid oder exo-(2-Acetoxy-3,5-dimethyl-phenyl-)phtalid,



Der Nachweis einer Hydroxylgruppe im m-Xylenylphtalid wurde durch die Acetylierung geliefert.

1 g m-Xylenylphtalid wurde mit wasserfreiem Natriumacetat und Essigsäureanhydrid einige Minuten lang gekocht. Bei 12-stündigem Stehen des mit Wasser

[1] Vergl. z. B. Meyer und Jacobson, Lehrbuch II, 404.

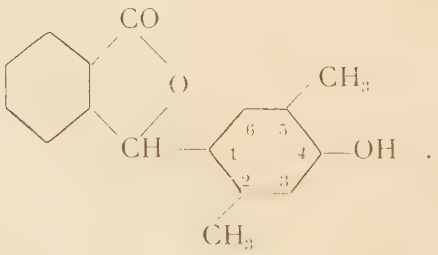
übergossenen Reaktionsgemisches fiel das Acetylprodukt in Krystallen aus, die sich unter dem Mikroskop, als meist 6-seitige Tafeln mit schiefer Auslöschung erwiesen. Sie sind anscheinend monoklin, nach dem Klinopinakoid ausgedehnt. Aus Alkohol umkrystallisiert, zeigen sie den Schmelzpunkt 119°. Die Substanz wurde zur Analyse im Vakuumexsiccator getrocknet:

0,2295 g Substanz gaben
0,6130 g Kohlendioxyd und
0,1150 g Wasser.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{18}H_{16}O_4$:
C	72,85 %	72,97 %
H	5,55 %	5,40 %.

Das Acetylprodukt ist, wie vorauszusehen war, in kalter, verdünnter Natronlauge unlöslich; in Eisessig, Äther, Alkohol, Benzol ist es leicht, in Ligroin selbst in der Hitze schwer löslich.

p-Xylenylphtalid oder
exo-(4-Oxy-2,5-dimethyl-phenyl-)phtalid,



Das p-Xylenylphtalid wurde nach derselben

Methode wie das p-Kresylphtalid dargestellt. Der beim Verdampfen der Benzollösung bleibende Rückstand wurde aus Alkohol unter Zusatz von Wasser umkrystallisiert. Er fällt in eigentümlich gekrümmten Täfelchen vom Schmelzpunkt 178-180° aus. In kalter, verdünnter Natronlauge lösen sie sich sofort, in verdünnter Sodalösung erst bei starkem Kochen und auch dann nicht vollständig. Die Verbindung ist beim Erwärmen in Chloroform, Eisessig, Alkohol, Schwefelkohlenstoff, Benzol löslich.

Die Substanz wurde bei 100° getrocknet und verbrannt.

I. 0,1959 g Substanz gaben
0,5414 g Kohlendioxyd und
0,1022 g Wasser.

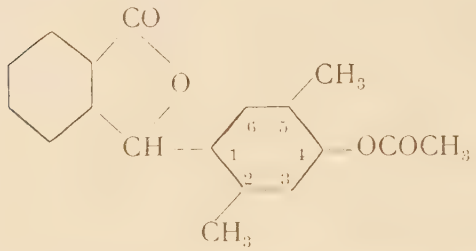
II. 0,1836 g Substanz gaben
0,5078 g Kohlendioxyd und
0,0974 g Wasser.

	Gefunden:		Berechnet für $C_{16}H_{14}O_3$:
	I.	II.	
C	75,32 %	75,43 %	75,59 %
H	5,79 %	5,89 %	5,51 %.

Nachdem es sich beim o- und m-Xylenol gezeigt hat, dass der Phtalaldehydsäurerest in die o-Stellung zum Phenolhydroxyl treten kann, erscheint die in der Überschrift gegebene Formel des p-Xylenylphtalids nicht absolut sicher. Es wäre nicht ganz unmöglich, dass der Phtalidring sich in der Stellung 3 an den Xylenolring gebunden hätte. Allein nach

allen Erfahrungen über ähnliche Kondensationen (vergl. S. 42-44) ist das doch sehr wenig wahrscheinlich. Ist die Para-Stellung zum Phenolhydroxyl frei, so dürfte sie bevorzugt werden.

Acet-p-xylenylphtalid oder exo-(4-Acetoxy-2,5-dimethyl-phenyl-)phtalid,



Zur näheren Charakterisierung des p-Xylenylphtalids wurde es in der schon wiederholt beschriebenen Weise acetyliert. Das erhaltene Produkt wurde aus Eisessig + Wasser umkrystallisiert, bei 100° getrocknet und analysiert:

0,1898 g Substanz gaben
0,5073 g Kohlendioxyd und
0,0986 g Wasser.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{18}H_{16}O_4$:
C	72,89 %	72,97 %
H	5,77 %	5,40 %.

Kleine, glänzende Blättchen oder flache Nadeln, die bei 161° schmelzen. Sie sind löslich in Eisessig, Aceton, Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Ligroin, wie auch in kalter Natronlauge und Sodalösung.

Dibrom-p-xylenylphtalid,

$C_{16}H_{12}O_3Br_2$.

1 g p-Xylenylphtalid wurde in 10 ccm Eisessig gelöst und zu der siedenden Lösung 0,9 g Brom in 4 ccm Eisessig tropfenweise unter Umschütteln hinzugefügt. Nach dem Aufhören der Bromwasserstoff-Entwickelung wurde die Lösung in kaltes Wasser gegossen und das ausgeschiedene Reaktionsprodukt aus Alkohol umkrystallisiert. Es fiel in zu kugelförmigen Aggregaten vereinigten, kleinen Nadeln aus, schmolz bei 128-129° und lieferte, bis zur Gewichtskonstanz bei 70° getrocknet, bei der Analyse folgende Zahlen :

0,17709 g Substanz gaben (nach Carius)
0,1550 g Silberbromid.

Gefunden :	Berechnet für $C_{16}H_{12}O_3Br_2$:
Br 38,60 %	38,83 %.

Aus diesen Zahlen ersieht man, dass ein Dibromderivat vorliegt. Es ist in kaltem und selbst in warmem Alkali unlöslich, gehört daher wohl zur Klasse der « alkaliunlöslichen Phenolbromide » die neuerdings von Auwers [1] und von Zincke [2] eingehend untersucht werden.

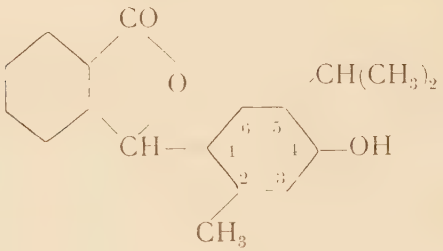
[1] Vergl. z. B. Ber. d. D. chem. Ges. **32,** 2978 (1899).

[2] Vergl. z. B. Journ. f. prakt. Chem., N. F., **58,** 441 (1898), **59,** 228 (1899).

Über seine Konstitution — die Stellung der Bromatone — lässt sich noch nichts Sicheres sagen.

In Ligroin ist es sehr schwer löslich; von den sonstigen organischen Lösungsmitteln wird es beim Erhitzen leicht gelöst.

Thymylphtalid oder
exo-(4-Oxy-2-methyl-5-isopropyl-phenyl-)phtalid,



Die Kondensation von Thymol und Phtalaldehydsäure verlief unter denselben Bedingungen, wie die vorigen Kondensationen. Aus 1 g Thymol, 1 g Phtalaldehydsäure und 1 g Zinntetrachlorid wurden 0,6 g Rohprodukt erhalten. Letzteres wurde zuerst aus Alkohol umkrystallisiert, zeigte dann jedoch einen unscharfen Schmelzpunkt. Erst nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Benzol-Ligroin wurde es in feinen Nadeln oder flachen Prismen erhalten, die glatt bei 177° schmolzen. In heissem Benzol löst es sich ziemlich schwer, in Ligroin gar nicht, während es in Aceton, Chloroform, Eisessig, Alkohol löslich ist. Gegen kalte, verdünnte Natronlauge und Sodalösung verhält es sich wie das vorstehend beschriebene Kondensationsprodukt.

Die Analyse des bei 80° getrockneten Produktes führte zu folgenden Zahlen:

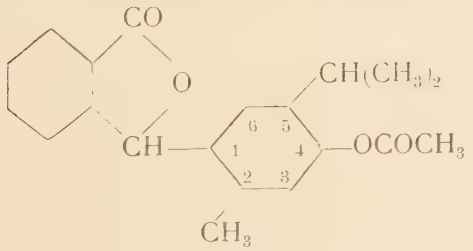
I. 0,2006 g Substanz gaben
0,5634 g Kohlendioxyd und
0,1228 g Wasser.

II. 0,1643 g Substanz gaben
0,4931 g Kohlendioxyd und
0,1006 g Wasser.

	Gefunden:		Berechnet für
	I.	II.	$C_{18}H_{18}O_3$:
C	76,59 %	76,31 %	76,59 %
H	6,80 %	6,78 %	6,38 %.

Wie bei dem p-Xylenylderivat und dem unten beschriebenen Carvacrylabkömmling ist auch hier mit höchster Wahrscheinlichkeit anzunehmen, dass der Phtalaldehydsäurerest zum Phenolhydroxyl in die Para-Stellung eingegriffen hat.

Acetthymylphtalid oder exo-(4-Acetoxy-2-methyl-5-isopropyl-phenyl-) phtalid,



Das Thymylphtalid wurde nach der üblichen, vorerwähnten Methode acetyliert. Das Rohprodukt

wurde aus Eisessig + Wasser umkrystallisiert, im Vakuumexsiccator getrocknet und analysiert.

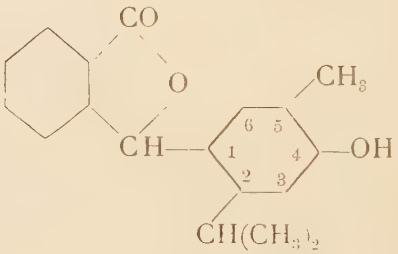
I. 0,1719 g Substanz gaben
0,4682 g Kohlendioxyd und
0,1006 g Wasser.

II. 0,1988 g Substanz gaben
0,5389 g Kohlendioxyd und
0,1164 g Wasser.

	Gefunden :		Berechnet für
	I.	II.	$C_{20}H_{20}O_4$:
C	74,28 %	73,93 %	74,09 %
H	6,50 %	6,50 %	6,17 %.

Das Acetylprodukt ist löslich in Benzol, Alkohol, Eisessig, unlöslich in kaltem Alkali. Es schmilzt bei 111°.

Carvacrylphtalid oder exo-(4-Oxy-5-methyl-2-isopropyl-phenyl-)phtalid,



Das Carvacrylphtalid wurde genau wie die übrigen in dieser Arbeit beschriebenen Oxy-aryl-

phtalide [1] dargestellt. Die Ausbeute betrug 0,5 g aus 1 g Carvacrol, 1 g Phtalaldehydsäure und 1 g Zinntetrachlorid; beim Umkrystallisieren erleidet man aber grosse Verluste. Es ist notwendig, dabei sehr vorsichtig zu verfahren, sonst scheidet sich das Carvacrylphtalid als Öl aus. Aus Alkohol unter Wasserzusatz umkrystallisiert, fällt es in wohl ausgebildeten, millimeterlangen, wetzsteinförmigen Nadeln aus, die bei 182° schmelzen.

Analyse des bei 100° getrockneten Körpers:

0,1978 g Substanz gaben
0,5560 g Kohlendioxyd und
0,1185 g Wasser.

Gefunden:		Berechnet für $C_{18}H_{18}O_3$:
C	76,66 %	76,59 %
H	6,65 %	6,38 %.

Das Carvacrylphtalid ist merkwürdigerweise erheblich weniger sauer wie sein Thymyl-Isomeres. In verdünnter Natronlauge löst es sich erst beim Kochen und von verdünnter Sodalösung wird selbst nach längerem Kochen nur sehr wenig der Substanz aufgenommen.

Dibromcarvacrylphtalid,

$C_{18}H_{16}O_3Br_2$.

1 g Carvacrylphtalid wurde in siedendem Eisessig gelöst und mit 0,9 g Brom in 5 ccm Eisessig

[1] Über die Bedeutung von « Aryl » siehe Vorländer, Journ. f. prakt. Chem., N. F., **59**, 248 (1899).

tropfenweise, unter Umschütteln versetzt. Nach dem Aufhören der Bromwasserstoff-Entwicklung wurde die Lösung in kaltes Wasser gegossen und das ausgeschiedene Bromprodukt aus Alkohol, in dem es selbst in der Hitze nur sehr schwer löslich ist, umkrystallisiert. Die so erhaltenen, mikroskopischen Täfelchen oder flachen Prismen zersetzen sich bei 155°. Brombestimmung der bei 80° getrockneter Verbindung :

0,1986 g Substanz gaben
0,1686 g Silberbromid (nach Carius).

Gefunden :	Berechnet für $C_{18}H_{16}O_3Br_2$:
Br 36,13 %	36,36 %.

Es ist löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Aceton ; von verdünntem Alkali wird es selbst in der Hitze nicht gelöst (Vergl. S. 55), ist also wahrscheinlich auch ein sogenanntes Phenolbromid. Ein Bromatom dürfte sich in Ortho-Stellung zum Hydroxyl befinden ; der chemische Ort des zweiten Bromatomes ist unsicher.

Das Acetcarvacrylphtalid schmilzt bei 215°.

Die vorliegende Arbeit wurde im I. chemischen Laboratorium der Universität Freiburg in der Schweiz in der Zeit vom Anfang des Sommersemesters 1899 bis zum Ende des Sommersemesters 1900 auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. A. Bistrzycki ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, auch an dieser Stelle Herrn Professor Dr. A. Bistrzycki für die liebenswürdige Anregung und die Leitung der Arbeit meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Am 30. Juli 1877 wurde ich, Gustav Litterer, als Sohn des Kaufmanns Heinrich Litterer und seiner Ehefrau Emilie geb. Herbst in Warschau geboren. Ich gehöre der evangelischen Konfession an. Meine Schulbildung erhielt ich im Warschauer VI. philologischen Gymnasium. Im Oktober 1895 wurde ich als ordentlicher Studierender an der Universität Berlin immatrikuliert, wo ich 4 Semester lang Chemie und die ihr verwandten Wissenschaften studierte. Nachdem ich meiner Militärpflicht als Einjährig-Freiwilliger in Bialystok genügt hatte, bezog ich im Oktober 1898 die Universität Heidelberg. Dort verblieb ich ein Semester und wandte mich dann nach Freiburg in der Schweiz, wo ich während dreier Semester meine Studien zum Abschluss brachte und am 9. Juli 1900 die mündliche Doktorprüfung ablegte.

Freiburg (Schweiz). — St.-Paulus-Druckerei.